

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009671888 **Image available**

WPI Acc No: 1993-365440/199346

XRAM Acc No: C93-162131

Electrodeposition paint compsn. giving anticorrosive - comprises
polyurethane modified polyepoxy polyamine resin and at least one
dialkyl-tin aromatic carboxylic acid salt

Patent Assignee: KANSAI PAINT CO LTD (KAPA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5271582	A	19931019	JP 92101693	A	19920327	199346 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92101693 A 19920327

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5271582	A	11	C09D-005/44	

Abstract (Basic): JP 5271582 A

The paint compsn. comprises polyurethane-modified epoxy-polyamine resin composed of a reaction prod. of (A) epoxy gp.-contg. polyurethane cpd. consisting of (a) polyhydroxy cpd. (number-average mol. wt. of 50-8,000), (b) polyisocyanate cpd., and (c) cpd. having one hydroxyl gp. and at least one alicyclic epoxy gp. in its one molecule, (B) bisphenol cpd., (C) bisphenol diglycidyl ether cpd. and (D) amine cpd. having active hydrogen; and at least one of dialkyl-tin aromatic carboxylic acid salts of formulae (I) and (II) (where R1 is 1-12C alkyl; and R2 is H or 1-4C alkyl).

A block polyisocyanate cpd. is comprised in the electrodeposition paint compsn., as the crosslinking agent of the polyurethane-modified epoxy-polyamine resin.

USE/ADVANTAGE - The paint compsn. is used for formation of the coat having excellent anticorrosion, flexibility and surface levelling, and low temp. curing property as well. As the electrodeposition paint compsn. comprises dialkyl-tin aromatic carboxylic acid salt having good compatibility with the polyurethane-modified epoxy polyamine resin, it has excellent low temp. curing property, and in partic., in case of the block isocyanate curing, the effect is good.

Dwg.0/0

Title Terms: ELECTRODEPOSIT; PAINT; COMPOSITION; ANTICORROSIVE; COMPRISE;
POLYURETHANE; MODIFIED; POLYEPOXIDE; POLY; AMINE; RESIN; ONE; DI; ALKYL;
TIN; AROMATIC; CARBOXYLIC; ACID; SALT

Derwent Class: A21; A82; E12; G02; M11

International Patent Class (Main): C09D-005/44

International Patent Class (Additional): C08G-059/68; C09D-163/00

File Segment: CPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-271582

(43) 公開日 平成5年(1993)10月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	P R J	7211-4 J		
163/00	P J E	8830-4 J		
	P J M	8830-4 J		
// C 0 8 G 59/68	N K M	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平4-101693

(22) 出願日 平成4年(1992)3月27日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 羽石 秀彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 山本 真人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 神門 孝司

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電着塗料組成物

(57) 【要約】

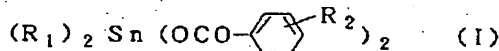
【構成】 数平均分子量50～8,000のポリヒドロキシ化合物 (a)、ポリイソシアネート化合物 (b) 及び1分子中に1個の水酸基と少なくとも1個の脂環式エポキシ基を有する化合物 (c) より構成されるエポキシ基含有ポリウレタン化合物 (A) と、ビスフェノール系化合物 (B) と、ビスフェノールジグリシジルエーテル系化合物 (C) と、活性水素を有するアミン化合物 (D) との反応生成物からなるポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂と、ジアルキル錫芳香族カルボン酸塩の少なくとも1種とを含有する電着塗料組成物。

【効果】 防食性、可撓性および低温硬化性に優れた電着塗膜を提供することができる。

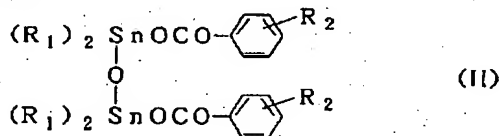
【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量50～8,000のポリヒドロキシ化合物(a)、ポリイソシアネート化合物(b)及び1分子中に1個の水酸基と少なくとも1個の脂環式エポキシ基を有する化合物(c)より構成されるエポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)と、ビスフェノール系化合物(B)と、ビスフェノールジグリシジルエーテル系化合物(c)と、活性水素を有するアミン化合物(D)との反応生成物からなるポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂と、次式(I)及び(II)で示されるジアルキル錫芳香族カルボン酸塩

【化1】



【化2】



(式中、R₁ は1～12個の炭素を有するアルキル基を表わし、R₂ は水素原子又は1～4個の炭素を有するアルキル基を表わす)の少なくとも1種とを含有することを特徴とする電着塗料組成物。

【請求項2】 上記ポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂の架橋剤としてブロックポリイソシアネートを含有する請求項1記載の電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電着塗料組成物に関する、詳しくは、防食性および低温硬化性に優れた塗膜を提供しうる電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 陰極電着塗料で用いる樹脂組成物としては、従来例えば、特開昭54-93024号公報に開示されている如く、エポキシ基含有樹脂をポリアミンと反応させることにより得られるエポキシ-ポリアミン樹脂とアルコール類でブロックされたポリイソシアネート硬化剤とを組み合わせた樹脂組成物が一般的である。上記エポキシ基含有樹脂としては防食性の点から、通常、ビスフェノールAジグリシジルエーテルをビスフェノールAを用いて高分子量化したものが用いられているが、塗膜に可撓性などを付与するためにさらに該エポキシ樹脂中に一部軟質のポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の可塑変性剤を導入して可塑化したものも実用化されている。近年、自動車のボディーや下回りの部品電着塗装分野において、塗膜性能の面から高度の防食性を有する塗料の開発の要求が強まっており、かかる要求に対処するため、上記従来のエポキシ樹

脂中の可塑変性剤を減量すれば防食性は向上するが、可撓性、塗面平滑性が低下するという問題点があった。

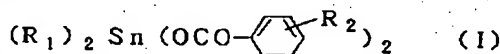
【0003】そこで本出願人は、防食性及び可撓性の両方を満足しうる樹脂組成物を特願平3-348372号において提案した。これにより高度の防食性を有する樹脂組成物が得られたが、該樹脂を用いた電着塗料の焼付温度は前記従来のエポキシ樹脂を用いた場合と同様に最低でも150℃程度必要であり、エネルギー消費節減等の点から、さらに低温硬化性にも優れた電着塗料が望まれている。

【0004】

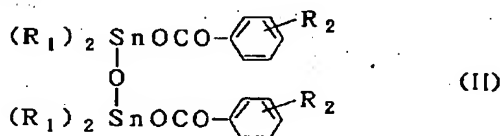
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリウレタンを変性剤とした特定のエポキシ-ポリアミン系樹脂と特定の有機錫化合物を含有する電着塗料が、防食性、可撓性、塗面平滑性に優れた塗膜を形成し、さらに低温硬化性に優れたことを見出し本発明を完成するに至った。

【0005】しかして、本発明によれば、数平均分子量50～8,000のポリヒドロキシ化合物(a)、ポリイソシアネート化合物(b)及び1分子中に1個の水酸基と少なくとも1個の脂環式エポキシ基を有する化合物(c)より構成されるエポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)と、ビスフェノール系化合物(B)と、ビスフェノールジグリシジルエーテル系化合物(C)と、活性水素を有するアミン化合物(D)との反応生成物からなるポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂と、次式(I)及び(II)で示されるジアルキル錫芳香族カルボン酸塩

【化3】



【化4】



(式中、R₁ は1～12個の炭素を有するアルキル基を表わし、R₂ は水素原子又は1～4個の炭素を有するアルキル基を表わす)の少なくとも1種とを含有することを特徴とする電着塗料組成物が提供される。

【0006】本発明において、ポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂で用いるエポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)は、数平均分子量50～8,000のポリヒドロキシ化合物(a)、ポリイソシアネート化合物(b)及び1分子中に1個の水酸基と少なくとも1個の脂環式エポキシ基を有する化合物(c)より構成されるものであって、これらの成分の構成割合は、成分(a)、(b)及び(c)の総合計量換算で、化合物(a)は5～80重量%、好ましくは20～60重量

%；化合物(b)は5~90重量%、好ましくは10~60重量%；化合物(c)は10~90重量%、好ましくは30~70重量%の範囲内とすることができる。

【0007】また、該エポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)は、数平均分子量400~10,000、好ましくは1,000~4,000、及びエポキシ当量100~5,000、好ましくは400~2,000であることが望ましい。数平均分子量が400を下回ると可撓性が低下し、一方、10,000を上回ると塗面平滑性が低下する傾向がみられる。また、エポキシ当量が100を下回ると可撓性が低下し、一方、5,000を上回ると塗面平滑性が低下する傾向がみられる。

【0008】エポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)の一部を構成する数平均分子量50~8,000のポリヒドロキシ化合物(a)としては、上記条件を満足するものであれば特に制限なしに使用することが可能であって、例えば多価アルコール並びに一般のウレタン化合物の製造に用いられる種々のポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオール及びこれらの混合物などが挙げられる。ここでいうポリエステルポリオールとは多価アルコールと多塩基性カルボン酸との縮合物、ヒドロキシカルボン酸と多価アルコールとの縮合物等および環状ラク톤の開環により得られるものが挙げられる。

【0009】上記多価アルコール及びポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールの製造に使用される多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、グリセリン、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン等が挙げられ、ポリエステルポリオールの製造に使用される多塩基性カルボン酸としては、例えばアジピン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、グルタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。また、ヒドロキシカルボン酸と多価アルコールの縮合物としては、ヒマシ油、ヒマシ油とエチレングリコール、プロピレングリコール等の反応物も使用することができる。

【0010】ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のアルキレンオキシドの1種もしくは2種以上を2個以上の活性水素を有する化合物に付加縮合した生成物であり、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いられる公知のポリエーテルポリオールがいずれも使用できる。この場合2個以上の活性水素を有する化合物としては、例えば先に述べた多価アルコール、多塩基性カルボン酸のほか、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミン類；エタノールアミン、プロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ビスフェノールのような多価フェノール類；ヒマシ油等が挙げられる。

【0011】上記ポリヒドロキシ化合物(a)は、1分

子中に水酸基を平均2個以上含む数平均分子量50~8,000、好ましくは50~6,000のものであって、該水酸基が1分子中に平均2個より少なくなるとポリウレタン化合物の分子量が低いために塗膜の防食性及び可撓性が低下し、また、数平均分子量が8,000より大きくなると樹脂の溶液粘度が高くなり、取り扱いが困難となったり他の樹脂との相溶性などが悪くなるので好ましくない。

【0012】上記数平均分子量50~8,000のポリヒドロキシ化合物(a)は単独で使用するができ、或いは数平均分子量50~499の低分子量ポリヒドロキシ化合物と数平均分子量500~8,000の高分子量ポリヒドロキシ化合物との混合物として使用することもできる。

【0013】該低分子量ポリヒドロキシ化合物としては、例えば前記した多価アルコール成分または前記で示したポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールのうち数平均分子量499以下のものが使用できる。

【0014】また、高分子量ポリヒドロキシ化合物としては、例えば前記で示したポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールのうち数平均分子量500~8,000のものが使用される。

【0015】高分子量ポリヒドロキシ化合物及び低分子量ポリヒドロキシ化合物の配合割合は、特に制限されず要求性能に応じて任意の配合で使用できるが、好ましくは高分子量ポリヒドロキシ化合物100重量部に対して低分子量ポリヒドロキシ化合物約5~70重量部の範囲内である。

【0016】エポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)の製造に用いるポリイソシアネート化合物(b)とは、分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物であり、一般的なポリウレタン樹脂の製造に用いられる種々のものが使用できる。該化合物(b)としては、脂肪族系、脂環式系、芳香脂肪族系などのポリイソシアネート化合物が包含され、代表的には以下のものを例示することができる。

【0017】脂肪族系ポリイソシアネート化合物：ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、HMDIのビュレット化合物、HMDIのイソシアヌレート化合物など。

【0018】脂環式系ポリイソシアネート化合物：イソホロンジイソシアネート(IPDI)、IPDIのビュレット化合物、IPDIのイソシアヌレート化合物、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなど。

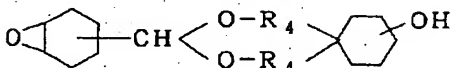
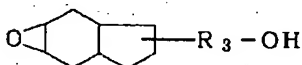
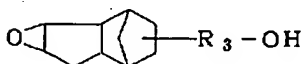
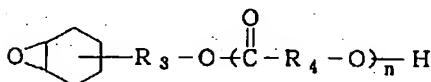
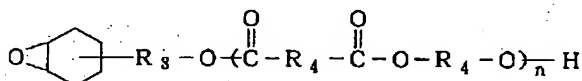
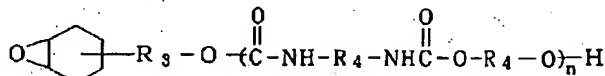
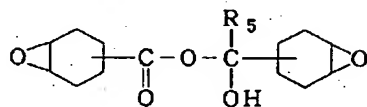
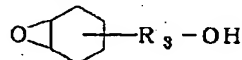
【0019】芳香脂肪族系ポリイソシアネート化合物：キシリレンジイソシアネート、メタ(又はパラ)テトラメチレンジイソシアネートなど。

【0020】これらは単独もしくは2種以上の複数組み

5

合わせて用いることができる。

【0021】エポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)の一部を構成する分子中に1個の水酸基及び少なくとも1個の脂環式エポキシ基を有する化合物(c)は、炭素原子5~6個からなる脂環構造(炭素-炭素二重結合を有しない)にエポキシ基(オキシラン基)が下記例示のごとく直接結合してなるものであることができる。こ*



【0023】式中、R₃は直接結合又はC₁~₂₀の2価の炭化水素基を表わし；R₄は同一もしくは相異なり、各々C₁~₈の2価の炭化水素基を表わし；R₅はH、CH₃を表わし；nは1~10の整数である。

【0024】上記2価の炭化水素基としては飽和脂肪族、芳香族、脂環式及びこれらの組合わせのいずれのタイプであってもかまわない。飽和脂肪族は直鎖状もしくは分岐状のいずれのタイプであってもよい。また、芳香族は芳香環にアルキル基などが置換したものも包含される。これらの好ましい具体例として、C₁~₈の2価の炭化水素基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルプロピレン、ヘキサメチレン、フェニレン、

6

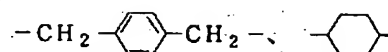
*のような化合物としては、数平均分子量100~5,000、特に約100~2,000、エポキシ当量約100~1,000、特に約120~600、融点約130℃以下、特に約50~115℃のものが好適に使用でき、下記に示す構造の化合物を例示することができる。

【0022】

【化5】

【0025】

【化6】



【0026】などの基が挙げられ、また、C₁~₂₀の2価の炭化水素基としてはC₁~₈の2価の炭化水素基以外に、デカメチレン、オクタデカメチレンなどが挙げられる。

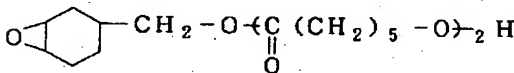
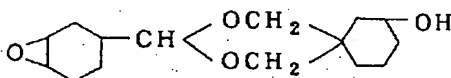
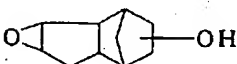
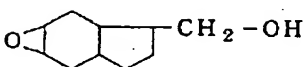
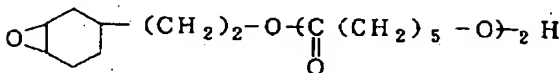
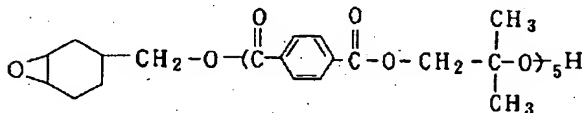
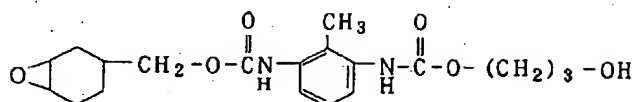
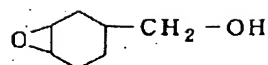
【0027】これらのうち、工業的に市販されているものとして、次のものを例示することができる。

【0028】

【化7】

7

8



【0029】エポキシ基含有ポリウレタン化合物 (A) としては、(i) 例えば以上に述べた3成分 (a)、(b) 及び (c) を配合し反応させるか、或いは (ii) 予じめ2成分 (a) 及び (b) をイソシアネート基が分子中に2個以上含有するように反応させてウレタンプレポリマーを製造し、次に該ウレタンプレポリマーと成分 (c) とを反応させることによって得られるものが使用できる。

【0030】上記した製造方法のうち、後者の (ii) の方法が好ましく、具体的にはポリイソシアネート化合物 (b) とポリヒドロキシ化合物 (a) とを化合物 (b) のイソシアネート基1個当たり、化合物 (a) の水酸基を当量以下の割合、好ましくは0.70~0.98の範囲内で配合し、実質的に水酸基を有さない程度まで反応を行ないイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを製造し、続いて得られるウレタンプレポリマーと化合物 (c) とをウレタンプレポリマーのイソシアネート基1個当たり、化合物 (c) の水酸基を当量以上、好ましくは約1.0~1.1の範囲内で配合し、実質的にイソシアネート基を有さない程度になるまで反応を行なうことによって製造することができる。

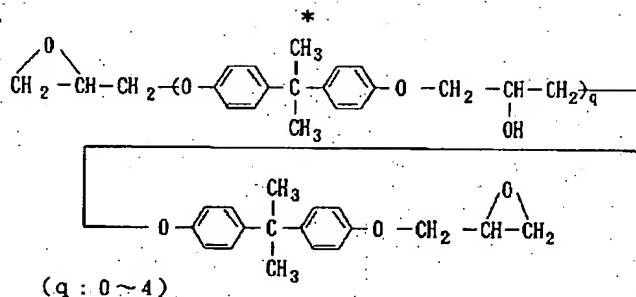
【0031】また、上記のイソシアネート基と水酸基の

30 反応においては、必要に応じてウレタン合成のための既知の触媒、例えば第三級アミン、(例：トリエチルアミンなど)、有機金属化合物 (例：ジブチル錫ジラウレートなど) を添加することができる。

【0032】上記に示したエポキシ基含有ポリウレタン化合物 (A) に、ビスフェノール系化合物 (B) 及びビスフェノールジグリシジルエーテル系化合物 (C) を反応せしめてポリウレタン変性エポキシ樹脂を得たのち、さらに活性水素を有するアミン化合物 (D) を付加することによりポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂が得られる。

40 【0033】該ポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂を得るための反応としては、例えば、エポキシ基含有ポリウレタン化合物 (A) と当量を超えるビスフェノール系化合物 (B) とを反応させ、得られる樹脂の末端水酸基に当量を超えるビスフェノールジグリシジルエーテル系化合物 (C) を反応させ、次いで得られるポリウレタン変性エポキシ樹脂の末端オキシラン基にアミン化合物 (D) を付加する方法が、樹脂の設計及びコントロールの点でとくに好ましいが、アミン化合物 (D) の付加は、上記のポリウレタン変性エポキシ樹脂の製造の際に同時的に行うこともできる。

【0034】上記反応に用いるビスフェノール系化合物(B)の代表例には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン等が挙げられる。



【0037】で示されるビスフェノールA型ジグリシジルエーテルが、可撓性、防食性の点で特に好適である。

【0038】エポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)、ビスフェノール系化合物(B)及びビスフェノールジグリシジルエーテル(C)を反応させてエポキシ樹脂を製造するに際して、エポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)の使用量は、上記エポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)、ビスフェノール(B)及びビスフェノールジグリシジルエーテル(C)の合計量を基準にして、10重量%以上とするのが好ましい。エポキシ基含有ポリウレタン化合物(A)の使用量が10%未満では可撓性及び塗面平滑性に優れた塗膜が得られ難くなる傾向にある。

【0039】得られるポリウレタン変性エポキシ樹脂は1,000~20,000の範囲内の数平均分子量を有することが防食性の点から好ましい。

【0040】上記ポリウレタン変性エポキシ樹脂を得るための前記オキシラン基と水酸基の反応は、それ自体既知の方法で行うことができ、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン等の三級アミン類、三フッ化ホウ素モノエチルアミン、ホウフッ化亜鉛等のフッ化ホウ素化合物等の触媒の存在下に、約40℃~約200℃の温度で約1~15時間加熱することによって行うことができる。

【0041】上記のようにして得られるポリウレタン変性エポキシ樹脂は次いで活性水素を有するアミン化合物(D)を付加させることによりポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂とすることができる。

【0042】活性水素を有するアミン化合物(D)としては、脂肪族、脂環式もしくは芳香脂肪族系の第1級もしくは第2級アミン、アルカノールアミン、第3級アミン塩等の、オキシラン基と反応しうる活性水素を有する

*【0035】また、ビスフェノールジグリシジルエーテル系化合物(C)としては、数平均分子量が少なくとも約310、好適には約320~2,000の範囲内でエポキシ当量が少なくとも約155、好適には約160~1,000の範囲内のビスフェノールジグリシジルエーテルが適当であり、殊に下記式

【0036】

【化8】

該ポリウレタン変性エポキシ樹脂にアミノ基又は第4級アンモニウム塩を導入しうるアミン化合物が挙げられる。これらの活性水素を有するアミン化合物の代表例としては次のものを挙げることができる。

【0043】(1) ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒドもしくはカルボン酸と例えば100~230℃程度の温度で加熱反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリンもしくはイミダゾリンに変性した化合物；

(2) ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-i s o-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；

(3) モノエタノールアミンのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られたる第2級アミン含有化合物；

(4) モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2'-(アミノプロポキシ)エチルエーテル等のアルカノールアミンの1級アミノ基をケチミンに変性した化合物；

(5) ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミン等の第3級アミンと酢酸、乳酸等の有機酸との塩など。

【0044】これらの活性水素を有するアミン化合物(D)は、前記ポリウレタン変性エポキシ樹脂中のオキシラン基と例えば約30~約160℃の温度で約1~約

11

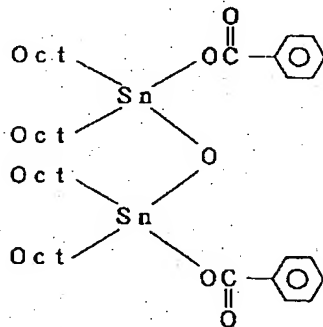
5時間程度反応させることによってポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂を得ることができる。また、ポリウレタン変性エポキシ樹脂中へのアミン化合物(D)の付加は前述したように、ポリウレタン変性エポキシ樹脂の製造時に同時に行なうこともできる。

【0045】これらの活性水素を有するアミン化合物(D)の使用量は、本発明のポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン樹脂のアミン価が15~100の範囲内となるような量が好ましい。アミン価が15未満であると樹脂の水分散化が困難となり、またアミン価が100を超えると、得られる塗膜の耐水性が悪くなる傾向がある。

【0046】上記のポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂はまた、例えば、3級アミン塩、モノカルボン酸、2級スルフィド塩、モノフェノール、モノアルコールなどの反応試料と反応させて、水分散性の調節や塗膜の平滑性の改良を行なうこともできる。これらの反応試料との反応はポリウレタン変性エポキシ樹脂に活性水素を有するアミン化合物(D)を付加させる前に行なってもよい。

【0047】本発明において使用される芳香族カルボン酸のアルキル錫エステル化合物としては、アルキル錫の芳香族カルボン酸エステルであれば特に制限なく使用できるが、アルキル錫のアルキル基の炭素数は10以下が好ましく、また芳香族カルボン酸としては、安息香酸、置換安息香酸が好ましい。芳香族カルボン酸のアルキル錫エステル化合物の代表例としては、下記式で表わされるジオクチル錫ジベンゾエートオキシ、ジブチル錫ベンゾエートオキシ、ジブチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどが挙げられる。

【化9】

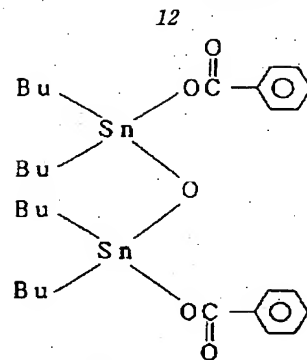


ジオクチル錫ベンゾエートオキシ

【化10】

10

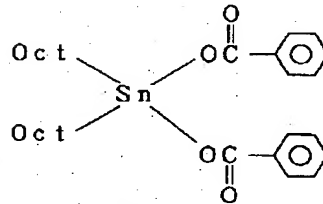
【化11】



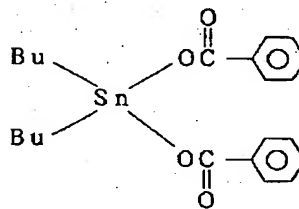
ジブチル錫ベンゾエートオキシ

20

【化12】



ジオクチル錫ジベンゾエート



ジブチル錫ジベンゾエート

30 【0048】上記ジアルキル錫芳香族カルボン酸塩の使用量は、電着塗料に要求される性能に応じて選択することができるが、一般的には電着塗料組成物中の樹脂固形分100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部の範囲である。かかる範囲外であると、低温硬化性あるいは浴安定性に悪影響を及ぼす傾向がある。

【0049】前記ポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂は、外部架橋剤を併用することができ、また、該樹脂中にブロックイソシアネート基、β-ヒドロキシカルバミン酸エステル基、α, β-不飽和カルボニル基、N-メチロール基などの架橋性官能基を導入することによって内部架橋性を持たせることもできる。これら架橋性官能基の導入は、ポリウレタン変性エポキシ樹脂に活性水素を有するアミン化合物(D)を付加させる前に行なってもよい。

40 【0050】上記外部架橋剤としては、架橋性基を1分子中に2個以上有する化合物、例えばブロックポリイソシアネート、ポリアミンのβ-ヒドロキシカルバミン酸エステル、マロン酸エステル誘導体、メチロール化メラミン、メチロール化尿素などを挙げる事ができる。ポ

リウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂とこれらの外部架橋剤との配合比率(固形分比)は1.00/0~60/40の範囲内が好ましい。

【0051】上記外部架橋剤のうち、低温硬化性の点から、ブロックポリイソシアネートが特に好ましい。ブロックポリイソシアネート化合物は、各々理論量のポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物であることができる。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族または脂肪族のポリイソシアネート化合物およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物が挙げられる。

【0052】一方、前記イソシアネートブロック剤はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックイソシアネート化合物は常温において安定で且つ約100~200℃に加熱した際、ブロック剤を解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えばε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等が挙げられる。これらのうち、オキシム系およびフェノール系のブロック剤は、比較的低温で解離するブロック剤であるため、電着塗料用樹脂組成物の硬化性の点から特に好適である。

【0053】前記のポリウレタン変性エポキシ-ポリアミン系樹脂を水溶化もしくは水分散化するためには、ギ酸、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸でアミノ基をプロトン化して、水中に溶解もしくは水分散化させればよい。

【0054】プロトン化に用いる酸の量(中和価)は厳密に規定することはできないが、一般に樹脂固形分1g当り、約5~40KOHmg数、特に10~20KOHmg数の範囲内が電着特性上好ましい。このようにして得られる水溶液ないしは水性分散液は特に陰極電着塗装用に好適であり、この場合必要に応じて、着色顔料、体

質顔料、防錆顔料、溶剤、顔料分散剤、界面活性剤などを加えて使用することができる。

【0055】上記水溶液ないしは水性分散液を用いて被塗物に電着塗装を行なう方法及び装置としては、従来から陰極電着塗装においてそれ自体使用されている既知の方法及び装置を使用することができる。その際、被塗物をカソードとし、アノードとしてはステンレス又は炭素板を用いるのが望ましい。用いる電着塗装条件は特に制限されるものではないが、一般的には、浴温：20~30℃、電圧：100~400V(好ましくは200~300V)、電流密度：0.01~3A/dm²、通電時間：1~5分、極面積比(A/C)：2/1~1/2、極間距離：10~100cm、攪拌状態で電着することが望ましい。

【0056】カソード被塗物上に析出した塗膜は、洗浄後、約100℃~約180℃で焼付けて硬化させることができる。

【0057】

【作用及び発明の効果】本発明の電着塗料組成物は、エポキシ基含有ポリウレタン化合物により変性されたエポキシ-ポリアミン系樹脂を用いることにより、該エポキシ基含有ポリウレタンの主骨格がポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物との反応によりポリウレタン結合で構成され、しかも該エポキシ基含有ポリウレタン化合物の末端にある脂環族エポキシ基により樹脂中に脂環族構造が導入されることから、エポキシ樹脂の防食性を低下させずに可撓性、外観に優れた塗膜を形成させることができるものと推察される。さらに、本発明の組成物は上記樹脂と相溶性の良好なジアルキル錫芳香族カルボン酸塩を含有することにより、非常に低温硬化性に優れ、特にブロックイソシアネート硬化タイプの場合にはその効果が大きい。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、以下「%」は「重量%」を示す。

【0059】製造例1

攪拌機、温度計、窒素導入管及び還流冷却器を取り付けたフラスコに、ポリテトラメチレングリコール(水酸基価109、PTMG-1000、三洋化成工業社製)137.1gおよび3-メチル1,5-ペンタンジオール(水酸基価950.8、MPD、クラレ社製)48.9gを加え、窒素雰囲気下で均一になるように攪拌を行なった。これにヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI、住友バイエルウレタン社製)146.4gを攪拌しながら添加し、次いでジブチル錫ジラウレート0.2gを添加して50℃、4時間反応し、イソシアネート基8.19%を有するウレタンプレポリマーを得た。

【0060】これに3,4-エポキシシクロヘキシルメタノール(エポキシ当量、142、ダイセル化学工業社製)92gを加え、窒素雰囲気下、70℃においてイソ

15

シアネート基がなくなるまで約6時間反応し、メチルイソブチルケトン148.9gで希釈した。次いでビスフェノールAを609.4gを加え溶解した後、ホウフツ化亜鉛0.6gを加え100℃で実質的にエポキシ基がなくなるまで反応させた。さらに、このものにエポキシ当量が190のビスフェノールジグリシジルエーテル1272.6g及びジエタノールアミン21gを加え、110℃でエポキシ基濃度が0.727ミリモル/gになるまで反応させた。次にエチレングリコールモノブチルエーテル555.6gで希釈冷却し、90℃になったところ
10 でジエタノールアミン173.3gを加え、エポキシ基が無くなるまで反応させ、固形分78%、第一級水酸基当量676、アミン価41.5をもつウレタン変性エポキシ-ポリアミン樹脂(A-1)を得た。

【0061】製造例2

製造例1と同様な反応装置にポリプロピレングリコール(水酸基価118.1、PP-950、三洋化成工業社製)126.5gおよび1,6-ヘキサジオール(水酸基価950.8)53.3gを加え、窒素雰囲気下で均一になるように攪拌を行なった。これにヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI、住友バイエルウレタン社製)152.6gを攪拌しながら添加し、次いでジブチル錫ジラウレート0.2gを添加して50℃、4時間
20 反応し、イソシアネート基8.19%を有するウレタンプレポリマーを得た。

【0062】これに3,4-エポキシシクロヘキシルメタノール(エポキシ当量、142、ダイセル化学工業社製)92gを加え、窒素雰囲気下、70℃においてイソシアネート基がなくなるまで約6時間反応し、メチルイソブチルケトン148.9gで希釈した。次いでビスフェノールAを609.4gを加え溶解した後、ホウフツ化
30 亜鉛0.6gを加え100℃で実質的にエポキシ基がなくなるまで反応させた。さらに、このものにエポキシ当量が190のビスフェノールジグリシジルエーテル1272.6g及びジエタノールアミン21gを加え、110℃でエポキシ基濃度が0.727ミリモル/gになるまで反応させた。次にエチレングリコールモノブチルエーテル555.6gで希釈冷却し、90℃になったところ
40 でジエタノールアミン173.3gを加え、エポキシ基が無くなるまで反応させ、固形分78%、第一級水酸基当量676、アミン価41.5をもつウレタン変性エポキシ-ポリアミン樹脂(A-2)を得た。

【0063】製造例3

製造例1と同様な反応装置にポリプロピレングリコール(水酸基価118.1、PP-950、三洋化成工業社製)126.5gおよび1,6-ヘキサジオール(水酸基価950.8)46.3gを加え、窒素雰囲気下で均一になるように攪拌を行なった。これにキシリレンジイソシアネート(タケネート500、武田薬品工業社製)159.6gを攪拌しながら添加し、次いでジブチ
50

16

ル錫ジラウレート0.2gを添加して50℃、4時間反応し、イソシアネート基8.19%を有するウレタンプレポリマーを得た。

【0064】これに3,4-エポキシシクロヘキシルメタノール(エポキシ当量、142、ダイセル化学工業社製)92gを加え、窒素雰囲気下、70℃においてイソシアネート基がなくなるまで約6時間反応し、メチルイソブチルケトン148.9gで希釈した。次いでビスフェノールA、609.4gを加え溶解し、ホウフツ化亜鉛0.6gを加え100℃で実質的にエポキシ基がなくなるまで反応させた。さらに、このものにエポキシ当量が190のビスフェノールAジグリシジルエーテル1272.6g及びジエタノールアミン21gを加え、110℃でエポキシ基濃度が0.727ミリモル/gになるまで反応させた。次にエチレングリコールモノブチルエーテル555.6gで希釈冷却し、90℃になったところ
20 でジエタノールアミン173.3gを加え、エポキシ基が無くなるまで反応させ、固形分78%、第一級水酸基当量676、アミン価41.5をもつウレタン変性エポキシ-ポリアミン樹脂(A-3)を得た。

【0065】製造例4

製造例1と同様な反応装置にエポキシ当量が190のビスフェノールAジグリシジルエーテル1272.6g、ビスフェノールA535.8g、ジエタノールアミン21gとメチルイソブチルケトン150gを仕込み、110℃でエポキシ基濃度が0.909ミリモル/gになるまで反応させ、次にエチレングリコールモノブチルエーテル415gで希釈冷却し、90℃になったところ
30 でジエタノールアミン173.3gを加え、エポキシ基が無くなるまで反応させ、固形分78%、第一級水酸基当量541、アミン価51.8をもつエポキシ-ポリアミン樹脂(A-4)を得た。

【0066】製造例5

製造例1と同様な反応装置にポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(エポキシ当量、315、東都化成社製)425.3g、エポキシ当量が190のビスフェノールAジグリシジルエーテル1222.1g、ビスフェノールA659.1g、ジエタノールアミン21gとメチルイソブチルケトン150gを仕込み、120℃
40 でエポキシ基濃度が0.727ミリモル/gになるまで反応させ、次にエチレングリコールモノブチルエーテル555.2gで希釈冷却し、90℃になったところ
50 でジエタノールアミン173.3gを加え、エポキシ基が無くなるまで反応させ、固形分78%、第一級水酸基当量676、アミン価41.5をもつ変性エポキシ-ポリアミン樹脂(A-5)を得た。

【0067】実施例1~4及び比較例1,2

上記の製造例で得られた5種の樹脂溶液について、メチルエチルケトオキシムブロックイソホロンジイソシアネートを、硬化剤として、表1に示した比率で配合した。

かかる各樹脂組成物の固形分100gに対しポリプロピレングリコール（三洋化成社製、サンニックスPP4000）1g、酢酸1.82g及び酢酸鉛1gさらに表1に示す配合のジブチル錫ジベンゾエートあるいはジブチル錫ベンゾエートオキシを加え、40℃まで加温し攪拌しながら脱イオン水を徐々に加えて水分散させ、樹脂固形分30%の安定な水性分散液を得た。このようにして得た水性分散液の樹脂固形分100gに対し塩基性ケイ酸鉛3g、チタン白13g、カーボンブラック0.3g、クレー3g及びノニオン界面活性剤（商品名：ノイゲン142B、第一工業製薬社製）1gの配合となる顔料ペーストを作成し、該ペーストを上記水性分散液に攪拌しながら加え、さらに脱イオン水で樹脂固形分15%となるよう希釈し、表1に示す各電着塗料を得た。

【0068】比較例3

実施例1において、エマルジョン作成時にジブチル錫ジベンゾエートを加えずに、顔料分散時にジブチル錫オキサイド2gを加える以外は実施例1と同様の操作を行い電着塗料を得た。

【0069】

【塗装試験】上記のようにして得た各電着塗料について浴温28℃、電圧250Vで3分間無処理鋼板（0.8×150×70mm）にカチオン電着塗装を行った。これらの電着塗板を130℃で20分間焼き付け、得られた塗装パネルを得た。得られた塗装パネルを試験板とし、その試験結果を表1に示す。

【0070】表1における試験方法は下記に従って行なった。

【0071】*1 耐衝撃性（デュボン式）

試験板を温度20±1℃、湿度75±2%の恒温恒湿室に24時間置いたのち、デュボン衝撃試験器に規定の大きさの受台と直径1/2インチ撃心を取り付け、試験板

の塗面を上向きにして、その間に挟み、次に重さ500gのおもりを撃心の上に落とし、衝撃による塗膜のワレ、ハガレがない最大高さ（cm）を測定した。

【0072】*2 耐屈曲性

試験板を温度20±1℃、湿度75±2%の恒温恒湿室に24時間置いたのち、1～2秒で180°折り曲げを折り曲げ試験器（10mmφ）にて行なう。折り曲げ部分の表裏両面共に異常のない場合を、○とし、少なくともどちらか一方にワレ、ハガレ等の異常のある場合を×とした。

【0073】*3 耐ソルトスプレー性

試験板にクロスカットを入れJIS Z2871に従って塩水噴霧試験を行ない、480時間後にクロスカット部にセロハンテープを密着させて瞬時にはく離した時のはく離幅を測定（片側、cm）した。

【0074】*4 硬化性

各試験板の塗面を、メチルイソブチルケトンをしみこませた4枚重ねのガーゼで圧力約4kg/cm²で約3～4cmの長さを20往復こすった時の塗面外観を目視で評価した。

○：塗面にキズが認められない。

△：塗面にキズが認められるが素地はみえない。

×：塗膜が溶解し、素地がみえる。

【0075】*5 浴安定性

塗料を30℃に保ったまま1ヶ月間攪拌した後、400メッシュの金網で濾過を行ない、金網上の残渣量で評価した。

○：残渣量 0～10mg/l未満

△： " 10mg/l以上～100mg/l未満

×： " 100mg/l以上

【0076】

【表1】

表 1

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
基 体 樹 脂	種 類	A-1 (製造例 1)	A-1 (製造例 1)	A-2 (製造例 2)	A-3 (製造例 3)	A-4 (製造例 4)	A-5 (製造例 5)	A-1 (製造例 1)
	固形分量 (g)	77	77	77	77	77	77	77
硬 化 剤	メチルエチルケトン オキシムブロッ クイソホロンジイ ソシアネートの 固形分量 (g)	23	23	23	23	23	23	23
	ジブチル錫ジベンゾエ ート固形分量 (g)	2		2	2	2	2	
	ジブチル錫ベンゾエ ートオキシン固形分量(g)		2					
	ジブチル錫オキサイド 固形分量 (g)							2
塗 膜 性 能	塗膜外観 (目視判 定)	良 好	良 好	良 好	良 好	ビール 発 生	良 好	良 好
	耐衝撃性 *1	50<	50<	50<	50<	30	50<	20
	耐屈曲性 *2	○	○	○	○	×	○	×
	耐ソルトスプレー 性 *3	1.0	1.0	1.2	0.8	2.5	5以上	5以上
	硬化性 *4	○	○	○	○	○	○	×
	浴安定性 *5	○	○	○	○	△	○	○

フロントページの続き

(72)発明者 山本 健治
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
 西ペイント株式会社内